

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Osamu NAKAMURA et al.**

Serial Number: **Not Yet Assigned**

Filed: **March 29, 2004**

For: **GAS BARRIER LAMINATED FILM AND A PROCESS FOR PRODUCING
SAME**

Attorney Docket No.: **042234**

Customer No.: **38834**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

March 29, 2004

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2003-093393, filed on March 31, 2003;

Japanese Appln. No. 2003-099320, filed on April 2, 2003; and


Japanese Appln. No. 2003-113072, filed on April 17, 2003

In support of this claim, the requisite certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copies.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 50-2866.

Respectfully submitted,
WESTERMAN, HATTORI, DANIELS & ADRIAN, LLP


Ken-Ichi Hattori
Reg. No. 32,861

1250 Connecticut Avenue, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20036
Tel: (202) 822-1100
Fax: (202) 822-1111
KH/yap

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 7 日
Date of Application:

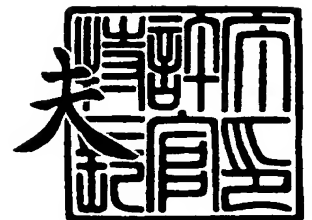
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 1 3 0 7 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 1 3 0 7 2]

出 願 人 東セロ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 1 6 5 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 T031002015

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/32
A01K 23/00

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県猿島郡総和町北利根 9 番地 東セロ株式会社内

 【氏名】 中村 修

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県猿島郡総和町北利根 9 番地 東セロ株式会社内

 【氏名】 戸田 欽一

【特許出願人】

 【識別番号】 000220099

 【氏名又は名称】 東セロ株式会社

 【代表者】 内藤 兵衛

【代理人】

 【識別番号】 100094813

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 庄子 幸男

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009966

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二軸延伸ポリプロピレン複合フィルム及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二軸延伸ポリプロピレンフィルムの片面に、変性プロピレン重合体層（A）を介してポリ（メタ）アクリル酸（B）及びエチレン含有量が 1 ないし 19 モル％のエチレン・ビニルアルコール共重合体（C）の混合物の層が積層されてなることを特徴とする二軸延伸ポリプロピレン複合フィルム。

【請求項 2】 ポリ（メタ）アクリル酸（B）及びエチレン・ビニルアルコール共重合体（C）の混合比（重量比）が、（B）：（C）＝3：7 ないし 9：1 である請求項 1 記載の二軸延伸ポリプロピレン複合フィルム。

【請求項 3】 ポリ（メタ）アクリル酸（B）が、3 ないし 15％の部分中和物である請求項 1 記載の二軸延伸ポリプロピレン複合フィルム。

【請求項 4】 変性プロピレン重合体（A）が、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体をグラフト変性したものである請求項 1 記載の二軸延伸ポリプロピレン複合フィルム。

【請求項 5】 ポリプロピレンと変性プロピレン重合体（A）を共押出し成形して積層シートを得た後、変性プロピレン重合体（A）層側に、ポリ（メタ）アクリル酸（B）及びエチレン含有量が 1 ないし 19 モル％のエチレン・ビニルアルコール共重合体の混合物層をコーティングし、二軸延伸することを特徴とする二軸延伸ポリプロピレン複合フィルムの製造方法。

【請求項 6】 ポリプロピレンと変性プロピレン重合体（A）を共押出し成形して積層シートを得た後、当該積層シートを縦方向に延伸し、次いで、変性プロピレン重合体（A）層側に、ポリ（メタ）アクリル酸（B）及びエチレン含有量が 1 ないし 19 モル％のエチレン・ビニルアルコール共重合体（C）の混合物層をコーティングし、横方向に延伸することを特徴とする二軸延伸ポリプロピレン複合フィルムの製造方法。

【請求項 7】 変性プロピレン重合体（A）が、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体をグラフト変性したものである請求項 6 記載の二軸延伸ポリプロピレン複合フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、バリア性に優れた二軸延伸ポリプロピレン複合フィルムおよびその製造方法に関するものであり、より詳しくは、二軸延伸ポリプロピレンフィルムの片面に、ポリ（メタ）アクリル酸とエチレン・ビニルアルコール共重合体の混合物からなるバリア層が形成されている二軸延伸ポリプロピレン複合フィルムおよびその製造方法に関する。

【0002】**【従来技術】**

二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、透明性、機械的強度、剛性等にすぐれていることから包装材料を始めとして広い分野で使用されている。ところが、二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、僅かではあるが、酸素や水蒸気を透過するという特性があるため、これを食品、化粧品、医薬品等の包装材料として用いる場合には、被包装物の劣化を防ぐために、通常、フィルムの片面に酸素透過度や水蒸気透過度を少なくするためのガスバリア層が積層された複合フィルムが用いられている。

【0003】**【特許文献1】 特開平7-205379号公報**

例えば、特許文献1には、ポリビニルアルコールと、ポリ（メタ）アクリル酸またはその部分中和物の混合物から形成されたフィルムを熱可塑性樹脂の層に隣接して積層することによって得られるガスバリア性積層体が記載されている。

この特許文献1に見られる熱可塑性樹脂層としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン6・66共重合体、ナイロン6・12共重合体などのポリアミド、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸塩共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体などのポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンサルファ

イドが例示されている。

【0004】

ところが、ポリビニルアルコールとポリ（メタ）アクリル酸の混合物は、たしかにガスバリア性に優れているが、積層する熱可塑性樹脂の種類によっては、コーティングによりそのまま積層できないものもあることがわかった。

例えば、積層基材がポリプロピレンフィルムの場合には、ポリプロピレンフィルムが、それ自体極性基を有していないために接着性に問題があり、上記混合物をそのままコーティングすることはできない。

【0005】

【特許文献2】 特開2001-191461号公報

特許文献2は本出願人の出願に係る技術であり、その特許請求の範囲には「熱可塑性樹脂（A）からなる少なくとも一方向に延伸された基材層の少なくとも片面に、60℃の水で15分間処理した場合の減少率が30%以下であるオレフィン含有量が1～25モル%のポリビニルアルコール系重合体層（C）を有することを特徴とする積層体」が記載されている。

【0006】

上記特許文献2は、ポリビニルアルコール系重合体積層体の耐水性を改良し、ガスバリア性、透明性に優れた積層体という点で優れているが、コート液の粘度が高過ぎるとコーティングに支障を来すという問題があり、その対策として、コート液の粘度を下げるために、例えば、重合度が500以下のエチレン・ビニルアルコール共重合体を用いた場合は、積層体を10倍程度に延伸する際に追従できずに膜が割れてしまうという問題がある。

【0007】

本発明者らは、かかる従来技術の問題点を踏まえて、アンカーコートなどの前処理を必要とすることなく、二軸延伸ポリプロピレンフィルム層に、ポリ（メタ）アクリル酸とポリビニルアルコールの混合物からなるガスバリア層を好適に積層した複合フィルムを開発し、すでに特願2003-43300号（以下、先願発明という）として特許出願をしたところである。

【0008】

その後、上記先願発明を追試しつつ更なる技術を開発すべく研究を重ねていたところ、上記先願発明のポリビニルアルコールに代えて、エチレン・ビニルアルコール共重合体を用いたところ、先願発明と同様に、積層体の延伸追随性があり、優れたガスバリア性を有する複合フィルムが得られることを見だし、本願出願に及んだ次第である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

つまり、本発明の目的は、アンカーコートなどの前処理を必要とすることなく、二軸延伸ポリプロピレンフィルム層に、ポリ（メタ）アクリル酸とエチレン・ビニルアルコール共重合体の混合物からなるガスバリア層を好適に積層した複合フィルムを提供することにある。

また、本発明の他の目的は、二軸延伸ポリプロピレンフィルムの表面に、通常の方法では積層できない、ポリ（メタ）アクリル酸とエチレン・ビニルアルコール共重合体の混合物からなるガスバリア層を好適に積層した複合フィルムの製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するために提案されたものであって、次の要件からなることを特徴とする。

すなわち、本発明によれば、二軸延伸ポリプロピレンフィルムの片面に、変性プロピレン重合体層（A）を介してポリ（メタ）アクリル酸（B）及びエチレン含有量が1ないし19モル%のエチレン・ビニルアルコール共重合体（C）の混合物の層が積層されてなることを特徴とする二軸延伸ポリプロピレン複合フィルムが提供される。

【0011】

また、本発明によれば、ポリ（メタ）アクリル酸（B）及びエチレン・ビニルアルコール共重合体（C）の混合比（重量比）が、（B）：（C）＝3：7ないし9：1である上記二軸延伸ポリプロピレン複合フィルムが提供される。

また、本発明によれば、ポリ（メタ）アクリル酸（B）が、3ないし15%の

部分中和物である上記二軸延伸ポリプロピレン複合フィルムが提供される。

【0012】

また、本発明によれば、変性プロピレン重合体（A）が、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体をグラフト変性したものである上記二軸延伸ポリプロピレン複合フィルムが提供される。

【0013】

また、本発明によれば、ポリプロピレンと変性プロピレン重合体（A）を共押出し成形して積層シートを得た後、変性プロピレン重合体（A）層側に、ポリ（メタ）アクリル酸（B）及びエチレン含有量が1ないし19モル%のエチレン・ビニルアルコール共重合体の混合物層をコーティングし、二軸延伸することを特徴とする二軸延伸ポリプロピレン複合フィルムの製造方法が提供される。

【0014】

また、本発明によれば、ポリプロピレンと変性プロピレン重合体（A）を共押出し成形して積層シートを得た後、当該積層シートを縦方向に延伸し、次いで、変性プロピレン重合体（A）層側に、ポリ（メタ）アクリル酸（B）及びエチレン含有量が1ないし19モル%のエチレン・ビニルアルコール共重合体（C）の混合物層をコーティングし、横方向に延伸することを特徴とする二軸延伸ポリプロピレン複合フィルムの製造方法が提供される。

【0015】

また、本発明によれば、変性プロピレン重合体（A）が、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体をグラフト変性したものである上記二軸延伸ポリプロピレン複合フィルムの製造方法が提供される。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下に、発明の実施の形態を説明する。

＜二軸延伸ポリプロピレンフィルム＞

本発明において用いる二軸延伸ポリプロピレンフィルム（以下、「OPPフィルム」と呼ぶことがある）とは、プロピレンの単独重合体、または主体量のプロピレンとに少量、通常5モル%以下のプロピレン以外の α -オレフィン、例えば

エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンとの共重合体を逐次、あるいは同時に二軸延伸して得られるフィルムである。

この二軸延伸ポリプロピレンフィルムはそれ自体極性基を有していないために、フィルム表面にガスバリア層である、ポリ(メタ)アクリル酸とエチレン・ビニルアルコール共重合体の混合物層をコーティングしようとしても、そのままでは積層することはできない。

【0017】

本発明の重要な特徴は、ポリプロピレンフィルムが無延伸または縦方向の一軸延伸の状態、フィルム表面に変性プロピレン重合体の層を形成せしめ、その上から、上記ポリ(メタ)アクリル酸(以下、「PAA」と呼ぶことがある)とエチレン・ビニルアルコール共重合体(以下、「PVAE」と呼ぶことがある)の混合物層をコーティングし、次いで、これを延伸し最終的に得られたフィルムを二軸延伸フィルムとする。

したがって、ガスバリア層を形成する前のポリプロピレンフィルムが無延伸の場合はその後の延伸は二軸延伸になり、ポリプロピレンフィルムが縦方向に一軸延伸されたものであれば、その後の延伸は、横方向への一軸延伸であってよく、何れにしても最終のポリプロピレンフィルムが二軸延伸されていれば良い。

【0018】

<変性プロピレン重合体(A)>

OPPフィルムと、PAAとPVAEの混合物層からなるガスバリア層の間に本発明の変性プロピレン重合体(A)が介在することにより、上記したOPPフィルムにガスバリア層をラミネートするに際し、特定の延伸手段を組み合わせることにより、フィルム自体が極性基を有していないOPPフィルム表面に、ガスバリア層であるPAAとPVAEの混合物層が優れた接着強度をもって好適に積層される。

【0019】

本発明にかかる変性プロピレン重合体(A)とは、プロピレンの単独重合体、または主体量のプロピレンに、例えば10モル%以下のエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどの α -オレフィン

を共重合した共重合体に、極性基を付与して変性したものである。極性基を付与する方法は、とくに限られるものではないが、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体をグラフト変性したものがOPPフィルムと上記ガスバリア層との接着性の改善効果に優れている点で好ましい。

【0020】

不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、エンドスーベシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸(商標名: ナジック酸)などが挙げられ、その誘導体としては、酸ハラミド、アミド、イミド、無水物、エステルなどが挙げられる。

かかる誘導体の具体例としては、例えば、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエート等が挙げられ、なかでも、不飽和ジカルボン酸またはその無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸またはこれらの酸無水物が好ましく用いられる。

【0021】

不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性された変性プロピレン重合体は、好ましくは、変性前のプロピレン重合体に基づいて0.05ないし15重量%、より好ましくは0.1ないし10重量%の不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性されている。

変性プロピレン重合体(A)は、好ましくはメルトフレート(MFR、230℃)が0.1ないし50g/10分、より好ましくは0.3ないし30g/10分である。また、変性プロピレン重合体は、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体のグラフト量が前記範囲内にある限り、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体で変性された変性プロピレン系重合体と未変性のプロピレン系重合体との組成物であってもよい。

【0022】

<ガスバリア層>

本発明においては、OPPフィルムの片面に形成されるガスバリア層として、

PAA (B) と PVAE (C) の混合物からなる層が用いられる。

PAA (B) と PVAE (C) の混合物は、それぞれが水または溶剤を用いた溶液状で混合され、プロピレンフィルム面に積層される。ガスバリア層の厚みは用途に応じて適宜設定されるが、通常 0.05 ないし 10 μm であり、0.1 ないし 5 μm 程度の厚みに形成されることが好ましい。

【0023】

PAA (B) としては、ポリアクリル酸および／またはポリメタクリル酸、(メタ) アクリル酸と (メタ) アクリル酸のエチルまたはブチルエステルあるいは (メタ) アクリル酸アミドとの共重合体、これらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩が用いられる。また PAA のカルボキシル基の一部を、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムアンモニアなどのアルカリを用いてカルボン酸塩とすることにより中和したものがより好ましく用いることができ、中和度が 20% 未満のもの、とくに 3 ないし 15% のものがより好ましく用いられる。

PAA (B) の重合度は、通常 30 ないし 3000 の範囲であり、50 ないし 1000 の範囲のものがより好ましい。PAA の重合度が上記範囲外の場合はポリプロピレンフィルムにコーティングした後、ポリプロピレンフィルムを延伸する際に、延伸に追従できない場合がある。

【0024】

本発明者らの実験によれば、後述する実施例にも示したように、PAA と PVA の混合比にもよるが、PAA の中和度によって、得られた複合フィルムの外観、基材との密着性に影響を受けることが見いだされた。

中和度とは、自体公知の下記の式によって求められる。

$$\text{中和度} = (X/Y) \times 100 (\%)$$

ここに、X: 部分中和された PAA 1 g 中の中和されたカルボキシル基の全モル数であり、Y: 部分中和する前の PAA 1 g 中のカルボキシル基の全モル数である。

【0025】

本願発明に係わるエチレン・ビニルアルコール共重合体 (C) は、エチレン含

有量が1ないし19モル%、好ましくは3ないし15モル%のエチレンとビニルアルコールとの共重合体であって、好ましくは重合度が100ないし2500、更に好ましくは300ないし1500の範囲にある。また、エチレン・ビニルアルコール共重合体は、通常、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体を鹸化することにより得られる。本発明において用いる好ましいエチレン・ビニルアルコール共重合体の鹸化度の範囲は85ないし99.9%であり、更に好ましくは92ないし99.9%の範囲である。

【0026】

エチレン含有量が1モル%未満の共重合体あるいはビニルアルコール単重合体は、前記(メタ)アクリル酸系重合体(B)との組成物をフィルム基材に塗布した後、加熱・架橋を行なうと膜が黄色あるいは褐色に変色する虞がある。また、エチレン含有量が19モル%を越える共重合体は、(メタ)アクリル酸系重合体(B)との組成物をフィルム基材に塗布する場合に、当該組成物の水又は水/低級脂肪族アルコール混合系への溶解が困難になる虞があり、また、該組成物を塗布後、乾燥する際に白化する虞がある。

【0027】

また、重合度が100以下のエチレン・ビニルアルコール共重合体は十分なガスバリア性が得られない虞があり、重合度が2500を越えると、エチレン・ビニルアルコール共重合体は(メタ)アクリル酸系重合体(B)との組成物をフィルム基材に塗布する場合に、コート液の粘度が高くコーティング時に支障を来す虞がある。また、鹸化度が85モル%よりも小さいエチレン・ビニルアルコール共重合体は、十分なガスバリア性を得ることができない虞がある。

PAA(B)とPVAE(C)の好ましい混合比は、(B):(C)が3:7ないし9:1であり、より好ましくは4:6ないし8:2である。

【0028】

<OPP複合フィルム>

本発明の最終製品であるOPP複合フィルムは、OPPフィルム上に変性プロピレン重合体の層(A)を介して、PAA(B)とPVAE(C)の混合物からなるガスバリア層を形成してなるものである。

しかしながら、OPPフィルム上に上記ガスバリア層を単にコーティングしただけでは、OPPとガスバリア層の接着性が劣るため、包装等の目的に使用するに適した複合フィルムとはなり得ない。

【0029】

そこで、本発明においては、無延伸または縦方向に延伸したOPPフィルム上に変性プロピレン重合体の層を介してPAAとPVAEの混合物からなるガスバリア層を積層させ、次いでこれを少なくとも横方向に延伸し、最終的に二軸延伸した積層フィルムとすることにより、基材であるOPPフィルム上にPAA (B) とPVAE (C) の混合物からなるガスバリア層が強固に密着した複合フィルムが得られる。

【0030】

本発明のガスバリア層が積層されたOPPフィルムにおける各層の厚さは、用途に応じて、柔軟性、機械的強度、あるいは経済性などを勘案して適宜決められるが、通常、基材フィルムであるOPPフィルム層の厚さが10ないし100 μm 、好ましくは15ないし60 μm 、変性プロピレン重合体 (A) 層の厚さが0.2ないし10 μm 、好ましくは0.5ないし5 μm 、PAA (B) とPVAE (C) の混合物からなるガスバリア層の厚さが0.05ないし10 μm 、好ましくは0.1ないし5 μm の範囲にある。

【0031】

本発明の上記OPP複合フィルムは、少なくとも基材フィルムである二軸延伸ポリプロピレンフィルムの片面に、変性プロピレン重合体層 (A) を介してポリ (メタ) アクリル酸 (B) 及びエチレン・ビニルアルコール共重合体 (C) の混合物の層が積層されてなることが必要であるが、必ずしもこの構成に限定されるものではなく、必要に応じて、その外層として他のプラスチックフィルム層を積層することもできる。また、この複合フィルムには、各層のいずれかに、紫外線吸収剤、防曇剤、充填剤、酸化防止剤、滑剤、顔料、帯電防止剤などの自体公知の配合剤を添加することができる。

【0032】

<OPP複合フィルムの製造方法>

本発明のOPP複合フィルムは、先ず、基材となるポリプロピレンと変性プロピレン重合体（A）とを共押出し成形してシートを得た後、変性プロピレン重合体層側に、PAA（B）とPVAE（C）の混合物の（水）溶液をコーティングした後、当該積層フィルムを二軸延伸する方法、あるいは、ポリプロピレンと変性プロピレン重合体（A）とを共押出し成形した後、縦方向に延伸してシートを得、その後で、変性プロピレン重合体層側に、PAA（B）とPVAE（C）の混合物の（水）溶液をコーティングした後、当該積層フィルムを横方向へ延伸する方法によって得ることができる。

つまり、PAA（B）とPVAE（C）の混合物の（水）溶液をコーティングする、ポリプロピレンと変性プロピレン重合体の共押出しシートは、無延伸または縦方向へ一軸延伸されたものである。

【0033】

なお、本発明においては、二軸延伸された共押出しシートにガスバリア層をコーティングする方法を排除しているが、それは次の理由によるものである。

つまり、変性プロピレン重合体は融点（約150℃）近傍以上の熱を加えないとガスバリア層と接着しないが、ポリプロピレンの二軸延伸温度は160℃前後であり、延伸時の熱およびその後の熱固定（熱処理）温度で変性プロピレン重合体層とガスバリア層は接着する。したがって、二軸延伸後のフィルムのガスバリア層を接着させるには、OPPフィルムを150℃以上に加熱する必要があり、この場合、OPPフィルムが収縮する虞があること、さらに、OPPフィルムにガスバリア層をコーティングする場合、縦方向延伸後のフィルムに比べ横延伸後のフィルムは幅が10倍広く、ガスバリア層をコーティングするのが実作業上困難であることによる。

【0034】

上記無延伸または縦方向への一軸延伸した共押出しフィルムへコーティングするガスバリア層は、例えば、エアーナイフコーター、ダイレクトグラビアコーター、グラビアオフセット、アークグラビアコーター、グラビアリバーズおよびジェットノズル方式等のグラビアコーター、トップフィードリバーズコーター、ボトムフィードリバーズコーターおよびノズルフィードリバーズコーター等のリバ

ースロールコーター、5本ロールコーター、リップコーター、バーコーター、バーリバーコーター、ダイコーター等種々公知の塗工機を用いて、上記共押出しフィルム上に、PAA(B)とPVAE(C)の溶液あるいは分散体を塗布・乾燥することにより得られる。

【0035】

溶液あるいは分散体の溶媒、分散媒としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級脂肪族アルコール、アセトン等の種々公知の有機溶媒が使用出来るが、作業環境の面から水又は水／低級脂肪族アルコール混合系の溶媒が好ましい。溶媒あるいは分散体の塗布量は、固形分の量で通常0.5ないし100 g/m²、好ましくは1ないし50 g/m²の範囲であり、塗布後は、50ないし140℃で10秒ないし3分程度乾燥することによりガスバリア層を形成することができる。

【0036】

この際、ガスバリア層をコーティングする変性プロピレン重合体の層側には、ガスバリア層との濡れ性をよくするために、予めコロナ処理等の表面処理を行なっておいてもよい。

OPP複合フィルムを得る際の延伸温度および延伸倍率は、とくに限定されるものではなく、一般に行なわれている条件、つまり、同時二軸延伸であれば、ガスバリア層をコーティングした後に乾燥して、延伸温度が150ないし190℃で、延伸倍率が縦・横各々3ないし10倍の範囲、逐次二軸延伸であれば、縦延伸温度が100ないし145℃、延伸倍率が4.5ないし6倍の範囲で行ない、ガスバリア層をコーティングした後の横延伸温度を150ないし190℃、延伸倍率が9ないし11倍程度の範囲にして延伸すれば良い。

【0037】

【発明の効果】

本発明によれば、二軸延伸ポリプロピレンフィルムに、PAAとPVAEの混合物からなるガスバリア層が強固に接着した複合フィルムが提供される。この複合フィルムは、OPPフィルム本来の特性である透明性、機械的強度、剛性等の特徴に加え、酸素や水蒸気の透過を抑制する性質に優れるので、包装体、特に内

容器として酸素や水分の影響を受けやすい食品類、化粧品類、医薬品類等の包装材料として好適に使用することができる。

【0038】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、この実施例は本発明の好適な態様を例示するものであって、これにより本発明が限定されるものではない。

【0039】

<実施例1>

二軸延伸フィルム成形機を用いて下記の二軸延伸ポリプロピレン複合フィルムを得た。

融点：162℃、MFR（230℃）：2g／10分のポリプロピレンを基材層とし、その片面に、融点：165℃、MFR（230℃）：3g／10分の無水マレイン酸でグラフト変性した変性プロピレン重合体を共押出しして積層フィルムを得た。

得られた積層フィルムを縦方向に5倍に延伸した後、変性プロピレン重合体をコロナ処理し、変性プロピレン重合体の層側に、ポリアクリル酸（商品名「ジュリマーAC10L」・日本純薬社製、重合度350、濃度40％水溶液を10％に希釈）とエチレン・ビニルアルコール共重合体（重合度300、エチレン含有量8モル％、鹸化度98.5モル％・濃度10％）を表1に示した割合で混合した水溶液をコーティングしたのち、140℃、30秒の条件で乾燥した。

【0040】

なお、ポリアクリル酸については、中和度が0度、5度、10度および20度のものをそれぞれの混合割合で使用した。

次いで、160℃の熱風を循環させたテンター内で横方向に10倍に延伸した後、150℃で5秒間熱風固定して、二軸延伸したポリプロピレン複合フィルムを得た。得られた複合フィルムの各層の厚さは、ポリプロピレン基材フィルム層が20μm、変性プロピレン重合体層が1μm、ガスバリア層が0.25μmであった。

【0041】

得られたOPP複合フィルムの外観、基材との密着性および酸素透過度を以下の方法で評価し、結果を表1に示した。

・外観・・・得られたOPP複合フィルムの外観を視覚によって評価した。

○：良好

△：白いムラが生じる

×：連続した膜（ガスバリア層）が形成されない

・基材密着性・・・セロファンテープ剥離；

OPP複合フィルムのガスバリア層にニチバン社製セロファンテープ（幅24mm）を長さ6cm貼り付け、指で強く押さえた後、貼り付けたセロファンテープを180度の角度で勢いよく剥し、ガスバリア層の状態を観察した。

○：剥離なし

△：10%未満の剥離が認められる

×：10%以上の剥離が認められる

・酸素透過度；

酸素透過度測定器（MOCON社製OX-TRAN2/20）を使用し、20℃、RH0%、コンディショニング1時間の条件で測定した。単位は、 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ である。

なお、表中に「-」で示した箇所は、OPP複合フィルムの外観が不良のため、基材密着性および酸素透過度の測定は行なわなかったことを意味する。

【0042】

【表1】

		外 観				基 材 密 着 性				酸 素 透 過 度			
PAAの中和度 →		0	5	10	20	0	5	10	20	0	5	10	20
PAAとPVAE混合比	10:0	○	○	×	×	×	×	—	—	90	30	—	—
	8:2	○	○	○	×	×	○	○	—	70	20	15	—
	6:4	○	○	○	×	△	○	○	—	34	11	15	—
	4:6	△	○	○	×	△	○	○	—	12	13	18	—
	2:8	×	×	×	×	—	—	—	—	—	—	—	—
	0:10	×	×	×	×	—	—	—	—	—	—	—	—

【0043】

<比較例 1>

実施例 1 における変性プロピレン重合体を用いることなく、ポリプロピレンにポリアクリル酸とエチレン・ビニルアルコール共重合体の混合物水溶液をコーティングした以外は、実施例 1 と同様に行なった。

ただし、ガスバリア層としては、10%の中和度のポリアクリル酸7：エチレン・ビニルアルコール共重合体3の割合で混合した水溶液を用いた。

得られた複合フィルムは、外観は、良好であったが、基材剥離性は、100%の剥離が見られ、包装材料として使用できるものではなかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 二軸延伸ポリプロピレンフィルムの片面に、ポリ（メタ）アクリル酸とエチレン・ビニルアルコール共重合体の混合物からなるガスバリア層が形成されている二軸延伸ポリプロピレン複合フィルムおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 二軸延伸ポリプロピレンフィルムの片面に、変性プロピレン重合体層（A）を介してポリ（メタ）アクリル酸（B）及びエチレン含有量が1ないし19モル%のエチレン・ビニルアルコール共重合体（C）の混合物の層が積層されてなることを特徴とする二軸延伸ポリプロピレン複合フィルム。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-113072
受付番号	50300640341
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 4月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月17日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 1 3 0 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 0 0 9 9]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区京橋一丁目 3 番 3 号

氏 名

東セロ株式会社